

DE2407236

Publication Title:

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG MONOMERER ACRYLSAEURE AUS
RUECKSTAENDEN, DIE BEI DER AUFARBEITUNG ROHER ACRYLSAEURE
ANFALLEN

Abstract:

Abstract not available for DE2407236 Data supplied from the esp@cenet
database - Worldwide aa9

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(51)

Int. Cl. 2:

C 07 C 57-04

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 07 236 A1

(11)

Offenlegungsschrift 24 07 236

(21)

Aktenzeichen: P 24 07 236.4

(22)

Anmeldetag: 15. 2. 74

(43)

Offenlegungstag: 4. 9. 75

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31) —

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung monomerer Acrylsäure aus Rückständen, die bei der Aufarbeitung roher Acrylsäure anfallen

(71)

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

(72)

Erfinder:

Gehrmann, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 5042 Erftstadt-Lechenich;
Erpenbach, Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 5039 Sürth; Kohl, Georg, 5030 Hürth;
Kübbeler, Hans Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 5039 Sürth

DT 24 07 236 A1

KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT

K 1106

Verfahren zur Herstellung monomerer Acrylsäure aus Rückständen, die bei der Aufarbeitung roher Acrylsäure anfallen

Bei der Aufarbeitung roher Acrylsäure, die z.B. nach dem klassischen Verfahren der Carboxylierung von Acetylen mit CO und Wasser oder nach dem modernen Verfahren der Oxidation von Propylen an oxidischen Katalysatoren hergestellt wird, fällt ein Rückstand an, der zur Hauptsache aus β -Acryloyloxypropionsäure neben β -Acetoxypropionsäure, Hydracrylsäure, Dehydracrylsäure und polymerer Hydracrylsäure besteht. Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Rückgewinnung der Acrylsäure aus derartigen Rückständen.

Aus der Literatur sind bereits Verfahren zur Herstellung monomerer Acrylsäure aus den genannten Verbindungen bekannt. So beschreibt die US-PS 2 806 878 die Rückspaltung der β -Acryloyloxypropionsäure mit Friedel-Crafts-Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Kaliumbisulfat oder $AlCl_3$ bei Temperaturen von 35 bis 85°C und Drucken von 10 bis 100 Torr. Gemäß der US-PS 2 469 701 wird Acrylsäure durch Wasserabspaltung aus Hydracrylsäure bei 130 bis 190°C und Drucken unterhalb 100 Torr an sauren Dehydratisierungskatalysatoren, wie Schwefelsäure, vorzugsweise in Gegenwart von Kupferpulver, gewonnen. Die DT-PS 1151 501 beschreibt ein nichtkatalytisches Verfahren zur Gewinnung von Acrylsäure aus Destillationsrückständen, die vorwiegend aus Diacrylsäure, Hydracrylsäure, Polyacrylsäure und monomerer Acrylsäure bestehen, indem man die Rückstände unter vermindertem Druck verdampft und durch 350 bis 650°C heiße Gefäße leitet. Zusätze von Äthern oder ätherbildenden Alkoholen wer-

den als stabilisierend wirkende Lösungsmittel bei der Spaltung der beschriebenen Acrylsäurerückstände in Gegenwart saurer Katalysatoren bei Temperaturen von mindestens 150°C in der DT-PS 1 189 986 angegeben. Die DT-OS 1 618 129 schließlich beschreibt den Einsatz von Verbindungen mit sekundären oder tertiären Aminogruppen sowie tertiäre Phosphine als Katalysatoren zur Rückgewinnung monomerer Acrylsäure aus den bekannten Destillationsrückständen.

Die DT-OS 1 618 129 führt bereits an, daß die Verfahren der beiden US-Patentschriften den Nachteil haben, daß lange Verweilzeiten nötig sind, wodurch die Rückstände zähflüssig und schließlich hart werden. Die Reaktionsgefäße müssen dann unter großem Aufwand gereinigt werden. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß bei der Verwendung von Säuren sehr starke Korrosionserscheinungen auftreten. Ferner werden die verwendeten Katalysatoren durch Verharzungen sehr rasch unwirksam. Beim Verfahren der DT-PS 1 151 501 ist es sehr schwierig, die zu behandelnden Rückstände vollständig zu verdampfen. Das Verfahren der DT-PS 1 189 986 führt infolge der Verwendung konzentrierter Schwefelsäure bei hohen Temperaturen wiederum zu starken Korrosionserscheinungen. Darüberhinaus sind die bei den genannten Verfahren erzielbaren Ausbeuten an monomerer Acrylsäure unbefriedigend.

Gemäß der Arbeitsweise der DT-OS 1 618 129 werden die genannten Schwierigkeiten zum Teil überwunden, doch beeinträchtigt der hohe Preis der Katalysatoren die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Die Erfindung betrifft nun ein Verfahren zur Herstellung monomerer Acrylsäure aus Rückständen, die bei der Aufarbeitung roher Acrylsäure anfallen und β -Acryloyloxypropionsäure, β -Acetoxypionsäure, Hydracrylsäure, Dihydracrylsäure und

polymere Hydracrylsäure enthalten, durch thermische Spaltung der Rückstände bei vermindertem Druck in Gegenwart von Katalysatoren und Abdestillieren der monomeren Acrylsäure, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Rückstände bei Drucken von 0,01 bis 1 ata in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalicarboxylaten, -phosphaten, -boraten oder von Alkali- oder Erdalkaliverbindungen, die mit den in den Rückständen enthaltenen Carbonsäuren Carboxylate bilden, als Katalysatoren auf Temperaturen von 130 bis 250°C erhitzt.

Als Verbindungen, die mit den in den Rückständen enthaltenen Carbonsäuren Carboxylate bilden, können die Carbonate, Hydrogencarbonate, Hydroxide, Oxide oder Cyanide der Alkali- oder Erdalkalimetalle eingesetzt werden. Als Alkali- oder Erdalkalicarboxylate setzt man vorzugsweise solche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ein. Vorzugsweise werden 0,1 bis 5 Gewichts% Katalysator, berechnet auf die Gewichtsmenge Rückstand, eingesetzt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren erhält man die Möglichkeit, aus einem Spektrum von Verbindungen optimale Katalysatoren für die Gewinnung monomerer Acrylsäure mit hohen Ausbeuten aus Aufarbeitungsrückständen auszuwählen. Die Nachteile der bekannten Verfahren werden vermieden.

In der Technik bevorzugt man eine kontinuierliche Spaltung der Aufarbeitungsrückstände, wobei die gewonnene monomere Rohacrylsäure in die Anlage zur Acrylsäureaufarbeitung zurückgeführt wird.

Beispiele 1 bis 12

In einem Reaktionsgefäß mit 500 ml Inhalt werden 350 g Rückstand aus der Acrylsäureaufarbeitung mit der oben genannten

Zusammensetzung mit einem Spaltungskatalysator versetzt und bei Drücken von 10 bis 760 mm Hg auf die jeweils angegebene Temperatur erhitzt. Weitere 450 g Rückstand werden je nach Reaktionsfortschritt zugesetzt. Die Esterzahl des Rückstandes, der für die Versuche eingesetzt wird, liegt bei 340 (vgl. F. Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Bd. VII (1956), 544). Ein Zusatz von Stabilisatoren, wie z.B. Hydrochinon, erübrigt sich, da von der Aufarbeitung her der Sumpf genügend stabilisiert ist. In den Beispielen 2 bis 12 wurde jeweils 1 Gewichts% Spaltungskatalysator, berechnet auf den Aufarbeitungsrückstand, eingesetzt. Die abdestillierende Rohacrylsäure wird in einem Zwischengefäß gesammelt und von dort aus in die Anlage zur Acrylsäureaufarbeitung zurückgeleitet. Die Rohacrylsäure hat einen Acrylsäuregehalt von 95 bis 97,5 Gewichts%. Der Rest besteht zur Hauptsache aus Essigsäure, dimerer Acrylsäure und Wasser.

Beispiel 1 ist ein Vergleichsbeispiel..

T a b e l l e
=====

Bei- spiel	eingesetzter Kataly- sator	Druck (mm Hg)	Tempera- tur (°C)	Reaktions- dauer (h)	Rohacrylsü- re (μ)
1	---	100	185	5	620
2	Natriumacetat	10	149	1,2	712
3	Natriumacetat	100	172	1,2	710
4	Natriumacetat	760	215	1,3	705
5	Natriumacrylat	100	171	1,15	714
6	Kaliumacetat	100	172	1,1	725
7	Calciumacetat	100	178	2,1	664
8	Bariumacetat	100	177	2,3	670
9	Natriumcarbonat	100	172	1,2	715
10	Natriumphosphat	100	175	1,9	712
11	Calciumphosphat	100	176	2,5	680
12	Natriummetaborat	100	172	0,9	695

Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Herstellung monomerer Acrylsäure aus Rückständen, die bei der Aufarbeitung roher Acrylsäure anfallen und β -Acryloyloxypropionsäure, β -Acetoxypionsäure, Hydracrylsäure, Dihydracrylsäure und polymere Hydracrylsäure enthalten, durch thermische Spaltung der Rückstände bei vermindertem Druck in Gegenwart von Katalysatoren und Abdestillieren der monomeren Acrylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Rückstände bei Drucken von 0,01 bis 1 ata in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalicarboxylaten, -phosphaten, -boraten oder von Alkali- oder Erdalkaliverbindungen, die mit den in den Rückständen enthaltenen Carbonsäuren Carboxylate bilden, als Katalysatoren auf Temperaturen von 130 bis 250°C erhitzt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen, die mit den in den Rückständen enthaltenen Carbonsäuren Carboxylate bilden, die Carbonate, Hydrogencarbonate, Hydroxide, Oxide oder Cyanide der Alkali- oder Erdalkalimetalle einsetzt.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkali- oder Erdalkalicarboxylate mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen als Katalysatoren einsetzt.
- 4) Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,1 bis 5 Gewichts% Katalysator, berechnet auf die Gewichtsmenge Rückstand, einsetzt.